

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175987

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

B01J 4/02

C23C 16/448

(21)Application number : 2000-370536

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 05.12.2000

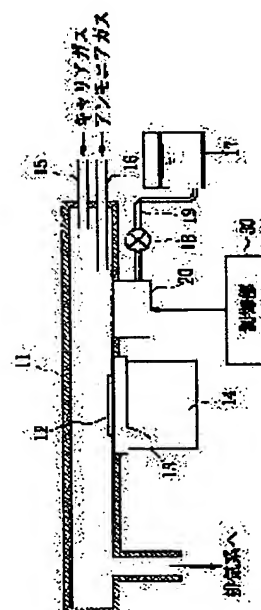
(72)Inventor : SHIBATA TOMOHIKO  
NAKAMURA YUKINORI  
TANAKA MITSUHIRO

## (54) FEEDING APPARATUS FOR LIQUID RAW MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a feeding apparatus for a liquid raw material, capable of safely and accurately feeding raw liquid material, without changing the mixing ratio in feeding the vaporized raw liquid material.

**SOLUTION:** A liquid raw material storage tank 17 for storing a liquid raw material to be vaporized and fed, a liquid raw material spouting section 20 for vaporizing and spouting the liquid raw material fed from the tank, and a control section 30 for controlling the spouting amount of the liquid raw material from the liquid raw material spouting section are provided. The liquid raw material spouting section 20 is installed with a pressure chamber 22, with its volume changed by drive of a piezoelectric element 21; an introducing section 23 for introducing the liquid raw material to the pressure chamber; and a spouting nozzle 24 for spouting and vaporizing the liquid raw material compressed in the pressure chamber. The control section 30 is installed with a power circuit 31 for generating driving voltage pulse applied to the piezoelectric element; a switching circuit 32 for turning on and off the driving voltage pulse; and a central processing unit 33 for controlling the switching circuit.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The liquid raw material hold section which holds the liquid raw material which should gaseous-phase-ize and should be supplied in the equipment which gaseous-phase-izes a liquid raw material and supplies it, The liquid raw material jet section which receives supply of the liquid raw material held in this liquid raw material hold section, gaseous-phase-izes a liquid raw material, and is spouted, It has the control section which controls the amount of jet of the raw material liquid from this liquid raw material jet section. In said raw material liquid jet section The pressure room where the volume changes with the drives of a piezoelectric device, and the induction which leads the liquid raw material from said raw material liquid hold section to this pressure interior of a room, Liquid feeding equipment characterized by constituting so that the jet nozzle which blows off and gaseous-phase-izes the raw material liquid compressed at said pressure room may be prepared, the variation rate of the piezoelectric device of said raw material liquid jet section may be adjusted for said control section and the amount of jet of a raw material liquid may be controlled.

[Claim 2] The raw material liquid feeder according to claim 1 characterized by establishing the power circuit which generates the driver voltage of a predetermined frequency, and the switching circuit which carries out on-off control of the impression to said piezoelectric device of this driver voltage in said control section.

[Claim 3] The raw material liquid feeder according to claim 2 characterized by making adjustable the frequency of the driver voltage which generates the power circuit of said control section.

[Claim 4] A raw material liquid feeder given in any of claims 1-3 characterized by to constitute so that the drive of two or more piezoelectric devices in which each prepared two or more jet nozzles connected with each of two or more pressure rooms where the volume changes with the drives of a piezoelectric device, and the pressure room of these plurality at said raw material liquid jet section, and said control section was prepared at said two or more pressure rooms may be controlled independently in common or, respectively they are.

[Claim 5] A raw material liquid feeder given in any of claims 1-4 arranged at the feeding system of the CVD system using a liquid raw material they are.

[Claim 6] A raw material liquid feeder given in any of claims 1-5 arranged at the feeding system of the MOCVD system using an organic metal as said raw material liquid they are.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a raw material liquid feeder with suitable using an IIIV group semi-conductor for the equipment which carries out epitaxial growth on the substrate formed especially within the reaction by the gaseous-phase epitaxial (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) method which is organic metal gas about the equipment which gaseous-phase-izes a raw material liquid and supplies it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In optoelectronics devices, such as a light emitting diode, a laser diode, and a photodiode, carrying out epitaxial growth of the various substrate top IIIV group semi-conductor film is proposed. as the epitaxial growth process of this IIIV group semi-conductor film -- the former -- MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) -- law gets to know -- having -- \*\*\*\* -- recently -- a chloride gaseous phase -- epitaxial (Hydride VaporPhase Epitaxy: HVPE) -- law is also proposed.

[0003] HVPE -- when forming the IIIV group semi-conductor film which contains Ga by law, load with a gallium metal within [ which held various substrates inside ] a reaction, introduce hydrochloric acid gas into a coil, make gallium chloride gas generate, and he makes V group material gas react to this, and is trying to make an IIIV group semi-conductor deposit this HVPE -- law -- MOCVD -- there are the features that a membrane formation rate is high compared with law. for example, MOCVD -- although the typical membrane formation rate at the time of carrying out epitaxial growth of the IIIV group semi-conductor film by law is several micrometers/h -- HVPE -- the typical membrane formation rate in the case of carrying out epitaxial growth of the same film by law is hundreds of micrometers per hour. Therefore, the HVPE method can be advantageously used, when forming the big IIIV group nitride film of especially thickness.

[0004] However, by the HVPE method, while the IIIV group semi-conductor film which has a good property is hard to be obtained, there is a problem that fluctuation of the thickness within a substrate becomes comparatively large.

[0005] moreover, in forming the IIIV group semi-conductor film by the MOCVD method The substrate laid on the susceptor heated by predetermined temperature with heating apparatus is held within a reaction. To this coil, two or more sorts of mixed gas of trimethylaluminum gas, trimethylgallium gas, trimethylindium gas, or these organic metal gas, He introduces V group material gas together with carrier gas like hydrogen or nitrogen, and is trying to make the IIIV group semi-conductor thin film of various presentations deposit on a substrate by the reaction of an organic metal and V group material gas.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is important to control correctly the amount of supply of the organic metal gas supplied to a reaction within the pipe one in the approach of forming the IIIV group semi-conductor film by the MOCVD method as mentioned above. If the amount of supply of this organic metal gas shifts from a desired value, since the IIIV group semi-conductor film formed changes, it not only becoming impossible to obtain the film which has a desired property but membrane formation effectiveness will fall or a membrane formation rate will change, it becomes difficult to obtain the IIIV group semi-conductor film which has desired thickness.

[0007] Conventionally, as a supply system of the organic metal gas of the raw material in such vapor growth equipment, many bubbling methods and liquid extrusion methods are adopted. By the bubbling method, the liquid for through and vapor pressure is evaporated on the tank which holds the raw material liquid of an organic metal, and bubbling gas is introduced into it to a coil. Moreover, a pressure is applied to the raw material liquid of an organic metal, and he extrudes into a mixing chamber, and is trying to make the raw

material liquid of the specified quantity evaporate in carrier gas by closing motion of a bulb within this mixing chamber by the liquid extrusion method.

[0008] In the bubbling method mentioned above, the amount of supply changes according to the volume in the tank which has held the raw material liquid, i.e., the height of an oil level, and there is a problem that it is stabilized and the raw material liquid of the specified quantity cannot be supplied. furthermore, like [ when using a mixed liquor object as a raw material liquid / in the case of forming the AlxGayN (however,  $x=y=0.5$ ) film ] When the raw material liquid which contains trimethylaluminum and trimethylgallium by the ratio of 1:1 is supplied to a coil, There is [ the ratio of each organic metal gas in a bubble does not not only become in 1:1, but ] a problem that the rate of a gas ratio will change with time amount, and there is also a problem that the AlxGayN film of a desired presentation cannot be formed.

[0009] Since it generates compressive air bubbles when this gas melts into a raw material liquid in performing pressurization of a raw material liquid through a gas, the amount of the raw material liquid extruded is changed and it becomes impossible furthermore, to supply a raw material liquid at a desired rate in a liquid extrusion method. Moreover, since it is difficult to control the amount of displacement of a piston minutely when pressurizing a raw material liquid with a cylinder and a piston, there is a problem that the supply rate of a raw material liquid is uncontrollable by high degree of accuracy.

[0010] As mentioned above, to form the IIIV group nitride film for optoelectronics devices on a substrate, it is necessary to control the rate which a property needs to form membranes by the thickness of a request of the good film, gaseous-phase-izes organic metals, such as trimethylaluminum, trimethylgallium, and trimethylindium, for that purpose, and supplies to a reaction within the pipe one with high precision. However, in the conventional raw material liquid feeder, there was a problem that the yield was low, very difficultly [ such highly precise control ] therefore.

[0011] The purpose of this invention solves the conventional various troubles mentioned above, and in gaseous-phase-izing a raw material liquid and supplying, it tends to offer the raw material liquid feeder which is stably highly precise and can control supply of raw material liquid gas.

[0012] In gaseous-phase-izing the raw material liquid which mixed two or more raw material liquids at a predetermined rate, and supplying, other purposes of this invention tend to offer the raw material liquid feeder which can supply raw material liquid gas, without changing the mixed predetermined rate of a raw material liquid.

[0013]

[Means for Solving the Problem] The liquid raw material hold section which holds the liquid raw material which this invention should gaseous-phase-ize a liquid raw material in the equipment which gaseous-phase-izes and is supplied, and should supply it, The liquid raw material jet section which receives supply of the liquid raw material held in this liquid raw material stowage, gaseous-phase-izes a liquid raw material, and is spouted, It has the control section which controls the amount of jet of the raw material liquid from this liquid raw material jet section. In said raw material liquid jet section The pressure room where the volume changes with the drives of a piezoelectric device, and the induction which leads the liquid raw material from said raw material liquid hold section to this pressure interior of a room, It is characterized by constituting so that the jet nozzle which blows off and gaseous-phase-izes the raw material liquid compressed at said pressure room may be prepared, the variation rate of the piezoelectric device of said raw material liquid jet section may be adjusted for said control section and the amount of jet of a raw material liquid may be controlled.

[0014] In an example with the suitable raw material liquid feeder by this invention, the power circuit which generates the driver voltage of a predetermined frequency, and the switching circuit which carries out on-off control of the impression to said piezoelectric device of this driver voltage are established in said control section. In this case, if the frequency of driver voltage is set constant, since the count which a piezoelectric device drives to per unit time amount will become fixed, the supply rate of a raw material liquid can be increased by lengthening time amount which turns on the switching circuit, for example. Furthermore, the frequency of the driver voltage generated from a power circuit can also be made adjustable. In this case, since the count which a piezoelectric device drives changes to per unit time amount according to a frequency, the supply rate of a raw material liquid is controllable by still higher precision by combining with the on-off control of the switching circuit mentioned above. Furthermore in this invention, the switching circuit is always set to ON, and the amount of supply of a raw material liquid can also be controlled by adjusting only the frequency of the driver voltage generated from a power circuit.

[0015] Furthermore, in an example with the suitable raw material liquid feeder by this invention, each prepares two or more jet nozzles connected with each of two or more pressure rooms where the volume changes with the drives of a piezoelectric device, and the pressure room of these plurality in said raw

material liquid jet section. In this case, two or more pressure rooms can be arranged in a single tier or two or more trains, or can be superficially arranged in accordance with two or more lines and trains. In such an example, it can constitute, or it can constitute so that it may divide into two or more groups and may control, so that the drive of two or more piezoelectric devices in which said control section was prepared at said two or more pressure rooms may be controlled independently, respectively. Thus, by constituting, the large range can be covered and the supply rate of a raw material liquid can be controlled by still higher precision. [0016] the IIIV group semi-conductor film for optoelectronics devices mentioned above although the raw material liquid feeder by this invention was applicable to various applications -- MOCVD -- it is suitable especially to apply to the gaseous-phase membrane formation equipment which carries out epitaxial growth by law. the substrate which considered as the organic metal containing at least one of aluminum, Ga, or the In(s) as a raw material liquid in such an example, and formed at least one and V group material gas of these organic metal gas for the jet nozzle of said raw material liquid jet section within the reaction with carrier gas -- introduce -- this substrate top -- the IIIV group semi-conductor film -- MOCVD -- it can arrange in the feeding system of the gaseous phase membrane formation equipment which carry out epitaxial growth by law.

[0017]

[Embodiment of the Invention] drawing 1 -- a silicon-on-sapphire top -- the AlxGayInzN (however,  $x+y+z=1$ ) film -- MOCVD -- it is the sectional view like a diagram showing the configuration of the whole which applied one example of the raw material liquid feeder by this invention to the gaseous-phase membrane formation equipment which carries out epitaxial growth by law.

[0018] In this example, the susceptor 13 which holds silicon on sapphire 12 horizontally, and the heating apparatus 14 which heats silicon on sapphire to predetermined temperature through this susceptor are arranged in the central lower part of the coil 11 which consists of a quartz. Thus, in this example, although silicon on sapphire 12 is held to horizontal facing up, you may hold downward [ horizontal ]. The carrier gas installation tubing 15 for introducing the carrier gas containing hydrogen and nitrogen within a reaction and the ammonia gas installation tubing 16 for introducing ammonia gas within a reaction are formed in the right end of a coil 11.

[0019] Furthermore, the raw material liquid hold tank 17 which mixed the trimethylaluminum which is a raw material liquid, and trimethylgallium and trimethylindium by the predetermined ratio is formed, and the raw material liquid held in this tank is supplied to the raw material liquid jet section 20 through the pipe 19 which has arranged the bulb 18 in the middle. This raw material liquid jet section 20 applies a pressure to a raw material liquid by the drive of a piezoelectric device, and it constitutes it so that this may be spouted through a jet nozzle within a reaction, so that it may explain to a detail later. In order to control the amount of jet of such a raw material liquid, the control section 30 which controls the driver voltage of a piezoelectric device is formed. Thus, the raw material liquid which blew off inside the coil 11 is evaporated, and is led in the direction of silicon on sapphire 12 together with the carrier gas and ammonia gas which are introduced from the carrier gas installation tubing 15 and the ammonia gas installation tubing 16.

[0020] Silicon on sapphire 12 is heated by the temperature of about 1000-degreeC with heating apparatus 14, and can form the AlaGabiNcN (however,  $a+b+c=1$ ) film on the surface of silicon on sapphire by the reaction of trimethylaluminum gas, trimethylgallium gas and trimethylindium gas, and ammonia gas. In this invention, the amount of jet of the raw material liquid which blows off from the jet nozzle of the raw material liquid jet section is controllable by controlling the driver voltage impressed to the piezoelectric device prepared in the raw material liquid jet section 20 by the control section 30. That is, by controlling the driver voltage to a piezoelectric device, the amount of jet of a raw material liquid can be correctly controlled by high degree of accuracy, and the AlaGabiNcN (however,  $a+b+c=1$ ) film which has a desired film property as the result can be formed good.

[0021] the raw material liquid feeder according [ drawing 1 ] to this invention -- a silicon-on-sapphire top -- the AlxGayInzN (however,  $x+y+z=1$ ) film -- MOCVD -- although one example applied to the gaseous-phase membrane formation equipment which carries out epitaxial growth by law is shown, in this example, many deformation is possible. For example, although silicon on sapphire was used as a substrate, GaAs, InP, Si, SiC, etc. can also be used as the common substrate for IIIV group nitride semi-conductor membrane formation, and it can also consider as other oxide substrates. Moreover, the material gas which contains As and P as a V group raw material can also be used. Moreover, it can be adapted not only for membrane formation of the IIIV group semi-conductor film but membrane formation of other compound thin films containing an oxide. Furthermore, the mixed liquor object which added the raw material for changing the viscosity of not only the mixed liquor object of only an organic metal but an organic metal as a raw material

liquid can also be used.

[0022] Drawing 2 shows the detailed structure of an example of the raw material liquid jet section 20. In this example, the raw material liquid jet section 20 arranges superficially two or more pressure rooms 22 where each was constituted so that the volume might change with the drives of a piezoelectric device 21, and forms the raw material liquid induction 23 for introducing a raw material liquid through a bulb 18 and a pipe 19 from the raw material liquid receipt tank 17 in these pressure interior of a room. Moreover, the jet nozzle 24 is formed in each pressure room 22 so that it may be open for free passage to it, and the carrier gas feed zone 15 is made to face the tip of these jet nozzle.

[0023] Drawing 3 is the block diagram showing the detailed circuitry of a control section 30. The central-process unit (CPU) 33 which generates the control signal which controls actuation of the power circuit 31 which generates the driver voltage of a predetermined frequency, the switching circuit 32 which carries out on-off control of the driver voltage generated from this power circuit, and this switching circuit by this example is formed.

[0024] Here, although a numerical example is explained, as for this invention, it is needless to say that it is not what is limited only to such an example. In this numerical example, in order to simplify explanation, trimethylgallium shall be used as a raw material liquid. The molecular weight  $M$  of this trimethylgallium is 114.83, and a consistency  $\rho$  is  $1.151 \text{ g/ml} = 1.151 \times 10^3 \text{ g/l}$ . Moreover, the number of the jet nozzle 24 is made into 500 pieces, the frequency of the driver voltage generated from a power circuit 31 is set to 100 Hz, and the amount  $a$  of jet of the raw material liquid which blows off from one jet nozzle by one driver voltage pulse is set to  $1 \text{ pl (pico liter)} = 10^{-12} \text{ l}$ . Therefore, it will be set to  $(\rho \times a) / M = (1.151 \times 10^3 \times 10^{-12}) / 114.83 \approx 1.00 \times 10^{-10} \text{ mol}$  if the amount of jet of the raw material liquid which blows off from one jet nozzle 24 by one driver voltage pulse is expressed with a mol (mol). Therefore, if the amount of jet of the raw material liquid which blows off from all the 500 jet nozzles 24 in 1 minute is expressed with a mol, it will become  $1.00 \times 10 \times 500 \times 100 \times 60 = 300 \text{ micromol/min}$ . Thus, in this invention, the amount of jet of a raw material liquid is controllable by the high precision of the order of the micromole by controlling the driver voltage impressed to the piezoelectric device 21 of the raw material liquid jet section 20.

[0025] This invention is not limited only to the example mentioned above, and many modification and deformation are possible for it. For example, this frequency can also be made adjustable although it was made to generate the driver voltage pulse of a fixed frequency in the example mentioned above from the power circuit 31 established in the control circuit 30. In this case, by raising the frequency of a driver voltage pulse, the amount of raw material liquid jet per unit time amount can be made [ many ], and the amount of raw material liquid jet can be lessened by lowering a frequency. Therefore, the precision of the amount adjustment of jet can be changed by changing the frequency of a driver voltage pulse by the amount of jet of a raw material liquid being not only controllable, but combining with the on-off control mentioned above. Namely, what is necessary is just to make higher the frequency of the driver voltage pulse generated from a power circuit, when the amount of jet of a raw material liquid needs to be controlled by higher precision.

[0026] Moreover, the path of the jet nozzle of the raw material liquid jet section 20 can be made suitable according to the viscosity of the raw material liquid which should be supplied. For example, when supplying a raw material liquid with high viscosity, the big jet nozzle of aperture can be used. Furthermore, although applied to the MOCVD system which carries out epitaxial membrane formation of the III-V group semiconductor film on [ various ] a substrate in the example mentioned above, the raw material liquid feeder by this invention can also be used for other applications.

[0027] In according to the raw material liquid feeder by this invention, gaseous-phase-izing a raw material liquid and supplying, as mentioned above, by controlling the driver voltage which carries out a seal of approval to the piezoelectric device prepared in the raw material liquid jet section, the variation rate of a piezoelectric device is adjusted, it is exact and highly precise and the amount of jet of a raw material liquid can be controlled. Moreover, since the mixed rate of the raw material liquid which blows off from a jet nozzle does not change even when using mixed liquor as a raw material liquid, the presentation of the raw material liquid supplied by gaseous-phase-izing is not changed.

---

[Translation done.]

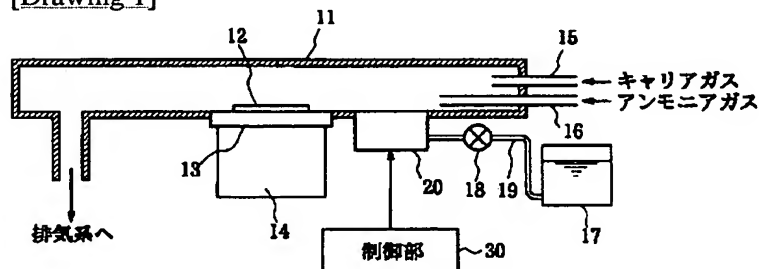
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

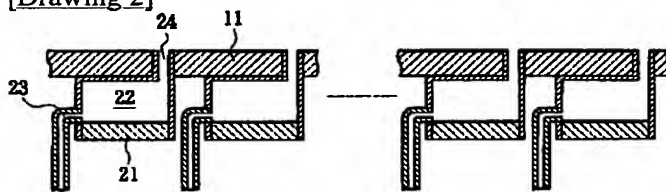
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

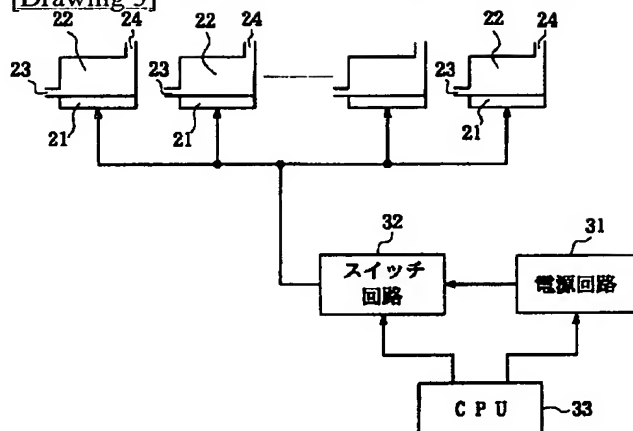
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175987

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

B01J 4/02

C23C 16/448

(21)Application number : 2000-370536

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 05.12.2000

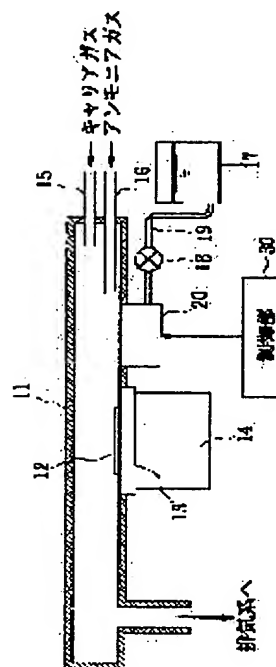
(72)Inventor : SHIBATA TOMOHIKO  
NAKAMURA YUKINORI  
TANAKA MITSUHIRO

## (54) FEEDING APPARATUS FOR LIQUID RAW MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a feeding apparatus for a liquid raw material, capable of safely and accurately feeding raw liquid material, without changing the mixing ratio in feeding the vaporized raw liquid material.

SOLUTION: A liquid raw material storage tank 17 for storing a liquid raw material to be vaporized and fed, a liquid raw material spouting section 20 for vaporizing and spouting the liquid raw material fed from the tank, and a control section 30 for controlling the spouting amount of the liquid raw material from the liquid raw material spouting section are provided. The liquid raw material spouting section 20 is installed with a pressure chamber 22, with its volume changed by drive of a piezoelectric element 21; an introducing section 23 for introducing the liquid raw material to the pressure chamber; and a spouting nozzle 24 for spouting and vaporizing the liquid raw material compressed in the pressure chamber. The control section 30 is installed with a power circuit 31 for generating driving voltage pulse applied to the piezoelectric element; a switching circuit 32 for turning on and off the driving voltage pulse; and a central processing unit 33 for controlling the switching circuit.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-175987  
(P2002-175987A)

(43)公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード(参考)

H O 1 L 21/205

H O 1 L 21/205

4 G 0 6 8

**B 0 1 J    4/02**

B 0 1 J 4/02

B 4K030

C 2 3 C 16/448

C 2 3 C 16/448

5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-370536(P2000-370536)

(22) 出願日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長橋区須田町 2 番56号

(72)発明者 柴田 智彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 中村 幸則

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

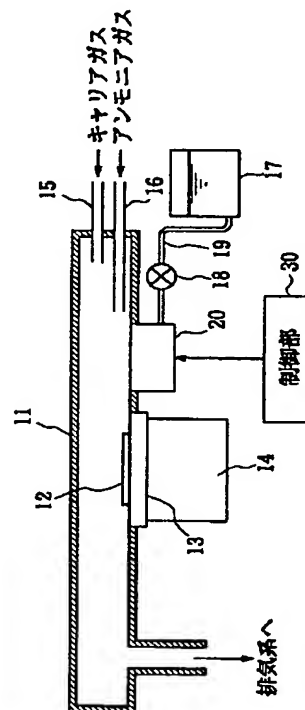
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 液体原料供給装置

(57) 【要約】

【課題】原料液体を気相化して供給するに当たり、安定にかつ高精度で、しかも混合割合を変えずに原料液体の供給ができる原料液体供給装置を提供する。

【解決手段】 気相化して供給すべき液体原料を収容する液体原料収容タンク１７と、このタンクから供給される液体原料を気相化して噴出する液体原料噴出部２０と、この液体原料噴出部からの原料液体の噴出量を制御する制御部３０とを設ける。原料液体噴出部２０には、圧電素子２１の駆動により体積が変化する圧力室２２と、この圧力室内に液体原料を導く導入部２３と、前記圧力室で圧縮された原料液体を噴出して気相化する噴出ノズル２４とを設け、制御部３０には、圧電素子に印加される駆動電圧パルスを発生する電源回路３１と、この駆動電圧パルスをオンオフ制御するスイッチ回路３２と、このスイッチ回路を制御する中央処理ユニット３３とを設ける。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】液体原料を気相化して供給する装置において、気相化して供給すべき液体原料を収容する液体原料収容部と、この液体原料収容部に収容されている液体原料の供給を受け、液体原料を気相化して噴出する液体原料噴出部と、この液体原料噴出部からの原料液体の噴出量を制御する制御部とを具え、前記原料液体噴出部には、圧電素子の駆動により体積が変化する圧力室と、この圧力室内に前記原料液体収容部からの液体原料を導く導入部と、前記圧力室で圧縮された原料液体を噴出して気相化する噴出ノズルとを設け、前記制御部を、前記原料液体噴出部の圧電素子の変位を調整して原料液体の噴出量を制御するように構成したことを特徴とする液体原料供給装置。

【請求項2】前記制御部には、所定の周波数の駆動電圧を発生する電源回路と、この駆動電圧の前記圧電素子への印加をオンオフ制御するスイッチ回路とを設けたことを特徴とする請求項1に記載の原料液体供給装置。

【請求項3】前記制御部の電源回路を、発生する駆動電圧の周波数を可変としたことを特徴とする請求項2に記載の原料液体供給装置。

【請求項4】前記原料液体噴出部には、それぞれが圧電素子の駆動により体積が変化する複数の圧力室と、これら複数の圧力室のそれぞれに連結された複数の噴出ノズルとを設け、前記制御部を、前記複数の圧力室に設けられた複数の圧電素子の駆動を共通に或いはそれぞれ独立して制御するように構成したことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の原料液体供給装置。

【請求項5】液体原料を用いるCVD装置の原料供給系に配置された請求項1～4の何れかに記載の原料液体供給装置。

【請求項6】前記原料液体として、有機金属を用いるMOCVD装置の原料供給系に配置された請求項1～5の何れかに記載の原料液体供給装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、原料液体を気相化して供給する装置に関するものであり、特に反応管内に設けた基板の上に、有機金属ガスの気相エピタキシャル (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) 法によってIIIV族半導体、をエピタキシャル成長させる装置に用いるのが好適な原料液体供給装置に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】発光ダイオード、レーザダイオード、フォトダイオードなどのオプトエレクトロニクスデバイスにおいては、各種基板上IIIV族半導体膜をエピタキシャル成長させることが提案されている。このIIIV族半導体膜のエピタキシャル成長プロセスとしては、従来よりMOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法が知

られており、最近では塩化物気相エピタキシャル (Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE) 法も提案されている。

【0003】HVPE法で例えばGaを含むIIIV族半導体膜を成膜する場合には、各種基板を内部に保持した反応管内にガリウム金属を装填し、反応管に塩酸ガスを導入して塩化ガリウムガスを生成させ、これにV族原料ガスを反応させてIIIV族半導体を堆積させるようにしている。このHVPE法は、MOCVD法に比べて成膜速度が高いという特長がある。例えば、MOCVD法によってIIIV族半導体膜をエピタキシャル成長させる際の典型的な成膜速度は毎時数 $\mu\text{m}$ であるが、HVPE法で同じ膜をエピタキシャル成長させる場合の典型的な成膜速度は毎時数百 $\mu\text{m}$ である。したがって、HVPE法は、特に膜厚の大きなIIIV族窒化物膜を形成する場合に有利に利用できるものである。

【0004】しかしながら、HVPE法では、良好な特性を有するIIIV族半導体膜が得られにくいと共に基板内での膜厚の変動が比較的大きくなるという問題がある。

【0005】また、MOCVD法でIIIV族半導体膜を成膜する場合には、加熱装置によって所定の温度に加熱されたサセプタ上に載置された基板を反応管内に保持し、この反応管に、トリメチルアルミニウムガス、トリメチルガリウムガスまたはトリメチルインジウムガスまたはこれらの有機金属ガスの2種以上の混合ガスと、V族原料ガスとを、水素や窒素のようなキャリアガスと一緒に導入し、有機金属とV族原料ガスとの反応によって各種組成のIIIV族半導体薄膜を基板上に堆積させるようにしている。

**【0006】**

【発明が解決すべき課題】上述したようにMOCVD法によってIIIV族半導体膜を成膜する方法においては、反応管内へ供給される有機金属ガスの供給量を正確に制御することが重要である。この有機金属ガスの供給量が所望の値からずれると、成膜されるIIIV族半導体膜が変化してしまい、所望の特性を有する膜を得ることができなくなるだけでなく、成膜効率が低下したり、成膜速度が変化したりするので、所望の膜厚を有するIIIV族半導体膜を得ることが困難となる。

【0007】従来、このような気相成長装置における原料の有機金属ガスの供給方式としては、バブリング方式と、液体押し出し方式とが多く採用されている。バブリング方式では、有機金属の原料液体を収容するタンクにバブリングガスを通し、蒸気圧分の液体を気化して反応管へ導入するものである。また、液体押し出し方式では、有機金属の原料液体に圧力を加えてミキシングチャンパ内へ押し出し、このミキシングチャンパ内でバルブの開閉により所定量の原料液体をキャリアガス中に気化させるようにしている。

【0008】上述したバブリング方式においては、原料液体を収容しているタンク内の液量、すなわち液面の高さに応じて供給量が変化してしまい、所定量の原料液体

を安定して供給することができないという問題がある。さらに、原料液体として混合液体を使用する場合、例えば  $Al_xGa_yN$  (ただし  $x+y=0.5$ ) 膜を成膜する場合のように、トリメチルアルミニウムと、トリメチルガリウムとを 1 : 1 の比率で含む原料液体を反応管へ供給する場合、バブル中のそれぞれの有機金属ガスの比率が 1 : 1 とはならないのみならず、時間と共にガス比率が変化してしまうという問題もあり、所望の組成の  $Al_xGa_yN$  膜を成膜することができないという問題もある。

【0009】さらに、液体押し出し方式において、原料液体の加圧を気体を介して行なう場合には、この気体が原料液体に溶け込むことによって圧縮性の気泡が発生するので、押し出される原料液体の量が変動し、原料液体を所望の割合で供給することができなくなる。また原料液体の加圧をシリンダおよびピストンによって行なう場合には、ピストンの変位量を微小に制御することが困難であるので、原料液体の供給割合を高精度で制御することができないという問題がある。

【0010】上述したように、基板上にオプトエレクトロニクスデバイス用の IIIIV 族窒化物膜を成膜する場合には、特性が良好な膜を所望の膜厚で成膜する必要があり、そのためにはトリメチルアルミニウム、トリメチルガリウムおよびトリメチルインジウムなどの有機金属を気相化して反応管内へ供給する割合を高精度に制御する必要がある。しかしながら、従来の原料液体供給装置ではこのような高精度の制御が非常に難しく、したがって歩留まりが低いという問題があった。

【0011】本発明の目的は、上述した従来の種々の問題点を解決し、原料液体を気相化して供給するに当たり、原料液体ガスの供給を安定にかつ高精度で制御することができる原料液体供給装置を提供しようとするものである。

【0012】本発明の他の目的は、複数の原料液体を所定の割合で混合した原料液体を気相化して供給するに当たり、原料液体の所定の混合割合を変えることなく原料液体ガスの供給を行なうことができる原料液体供給装置を提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、液体原料を気相化して供給する装置において、気相化して供給すべき液体原料を収容する液体原料収容部と、この液体原料収容部に収容されている液体原料の供給を受け、液体原料を気相化して噴出する液体原料噴出部と、この液体原料噴出部からの原料液体の噴出量を制御する制御部とを具え、前記原料液体噴出部には、圧電素子の駆動により体積が変化する圧力室と、この圧力室内に前記原料液体収容部からの液体原料を導く導入部と、前記圧力室で圧縮された原料液体を噴出して気相化する噴出ノズルとを設け、前記制御部を、前記原料液体噴出部の圧電素子の変位を調整して原料液体の噴出量を制御するように構成し

たことを特徴とするものである。

【0014】本発明による原料液体供給装置の好適な実施例においては、前記制御部には、所定の周波数の駆動電圧を発生する電源回路と、この駆動電圧の前記圧電素子への印加をオンオフ制御するスイッチ回路とを設ける。この場合、駆動電圧の周波数を一定とすると、単位時間当たりに圧電素子が駆動される回数は一定となるので、スイッチ回路をオンしている時間を、例えば長くすることによって原料液体の供給割合を増やすことができる。さらに、電源回路から発生される駆動電圧の周波数を可変とすることもできる。この場合には、単位時間当たりに圧電素子が駆動される回数が周波数に応じて変化するもので、上述したスイッチ回路のオンオフ制御と組み合わせることによって原料液体の供給割合をさらに高い精度で制御することができる。さらに本発明においては、スイッチ回路を常時オンとしておき、電源回路から発生される駆動電圧の周波数のみを調整することによって原料液体の供給量を制御することもできる。

【0015】さらに、本発明による原料液体供給装置の好適な実施例においては、前記原料液体噴出部には、それぞれが圧電素子の駆動により体積が変化する複数の圧力室と、これら複数の圧力室のそれぞれに連結された複数の噴出ノズルとを設ける。この場合、複数の圧力室は一行または複数列に配列したり、複数の行および列に沿って平面的に配列することができる。このような実施例においては、前記制御部を、前記複数の圧力室に設けられた複数の圧電素子の駆動をそれぞれ独立して制御するように構成したり、複数のグループに分けて制御するように構成することができる。このように構成することにより、原料液体の供給割合を、広い範囲に亘って一層高い精度で制御することができる。

【0016】本発明による原料液体供給装置は、種々の用途に適用することができるが、上述したオプトエレクトロニクスデバイス用の IIIIV 族半導体膜を MOCVD 法によってエピタキシャル成長させる気相成膜装置に適用するのが特に好適である。このような実施例においては、原料液体として、Al あるいは Ga あるいは In の少なくとも一つを含む有機金属とし、前記原料液体噴出部の噴出ノズルを、これら有機金属ガスの少なくとも一つと、V 族原料ガスとをキャリアガスと共に反応管内に設けた基板へ導入し、この基板上に IIIIV 族半導体膜を MOCVD 法によってエピタキシャル成長させる気相成膜装置の原料供給系に配置することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】図 1 は、サファイア基板の上に  $Al_xGa_yIn_zN$  (ただし  $x+y+z=1$ ) 膜を MOCVD 法によってエピタキシャル成長させる気相成膜装置に、本発明による原料液体供給装置の一実施例を適用した全体の構成を示す線図的な断面図である。

【0018】本例においては、石英より成る反応管 11

の中央下部には、サファイア基板 12 を水平に保持するサセプタ 13 と、このサセプタを介してサファイア基板を所定の温度に加熱する加熱装置 14 とを配置する。このようにして、本例では、サファイア基板 12 を水平方向上向きに保持しているが、水平方向下向きに保持しても良い。反応管 11 の右端には、反応管内に水素および窒素を含むキャリアガスを導入するためのキャリアガス導入管 15 と、アンモニアガスを反応管内に導入するためのアンモニアガス導入管 16 とを設ける。

【0019】さらに、原料液体であるトリメチルアルミニウムと、トリメチルガリウムおよびトリメチルインジウムとを所定の比率で混合した原料液体収容タンク 17 を設け、このタンクに収容されている原料液体を、中間にバルブ 18 を配置したパイプ 19 を経て原料液体噴出部 20 へ供給する。この原料液体噴出部 20 は、後に詳細に説明するように、圧電素子の駆動によって原料液体に圧力を加え、これを噴出ノズルを経て反応管内に噴出するように構成する。このような原料液体の噴出量を制御するために、圧電素子の駆動電圧を制御する制御部 30 を設ける。このようにして反応管 11 の内部に噴出された原料液体は気化され、キャリアガス導入管 15 およびアンモニアガス導入管 16 から導入されるキャリアガスおよびアンモニアガスと一緒にサファイア基板 12 の方向へ導かれる。

【0020】サファイア基板 12 は、加熱装置 14 によってほぼ 1000°C の温度に加熱されており、サファイア基板の表面には、トリメチルアルミニウムガス、トリメチルガリウムガスおよびトリメチルインジウムガスとアンモニアガスとの反応によって  $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_c\text{N}$  (ただし  $a+b+c=1$ ) 膜を成膜することができる。本発明においては、原料液体噴出部 20 に設けた圧電素子へ印加される駆動電圧を制御部 30 によって制御することにより、原料液体噴出部の噴出ノズルから噴出される原料液体の噴出量を制御することができる。すなわち、圧電素子への駆動電圧を制御することによって原料液体の噴出量を正確に高精度で制御することができ、その結果として所望の膜特性を有する  $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_c\text{N}$  (ただし  $a+b+c=1$ ) 膜を良好に成膜することができる。

【0021】図 1 は本発明による原料液体供給装置を、サファイア基板の上に  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  (ただし  $x+y+z=1$ ) 膜を MOCVD 法によってエピタキシャル成長させる気相成膜装置に適用した一実施例を示すものであるが、この実施例には幾多の変形が可能である。例えば、基板としてサファイア基板を用いたが、GaAs、InP、Si、SiC など一般の IIIIV 族窒化物半導体成膜用の基板とすることもできるし、その他の酸化物基板とすることもできる。また V 族原料としては As、P を含む原料ガスを用いることもできる。また、IIIIV 族半導体膜の成膜に限らず、酸化物を含む他の化合物薄膜の成膜にも適応が可能である。さらに、原料液体としては有機金属のみの混合液体に限

らず、有機金属の粘性を変化させるための原料を添加した混合液体を用いることもできる。

【0022】図 2 は、原料液体噴出部 20 の一例の詳細な構造を示すものである。本例では、原料液体噴出部 20 は、それぞれが圧電素子 21 の駆動によって体積が変化するように構成された複数の圧力室 22 を平面的に配列し、これらの圧力室内には、原料液体収容タンク 17 からバルブ 18 およびパイプ 19 を経て原料液体を導入するための原料液体導入部 23 を設ける。また、各圧力室 22 には、それに連通するように噴出ノズル 24 を設け、これら噴出ノズルの先端をキャリアガス供給部 15 に臨ませる。

【0023】図 3 は制御部 30 の詳細な回路構成を示すブロック図である。本例では、所定の周波数の駆動電圧を発生する電源回路 31 と、この電源回路から発生される駆動電圧をオンオフ制御するスイッチ回路 32 と、このスイッチ回路の動作を制御する制御信号を発生する中央処理ユニット (CPU) 33 とを設ける。

【0024】ここで、数値例について説明するが、本発明はこのような例にのみ限定されるものでないことは勿論である。この数値例では、説明を簡単とするために、原料液体としてトリメチルガリウムを用いるものとする。このトリメチルガリウムの分子量  $M$  は 114.83 であり、密度  $\rho$  は  $1.151 \text{ g/ml} = 1.151 \times 10^3 \text{ g/l}$  である。また、噴出ノズル 24 の個数を 500 個とし、電源回路 31 から発生される駆動電圧の周波数を 100 Hz とし、1つの駆動電圧パルスによって 1 個の噴出ノズルから噴出される原料液体の噴出量  $a$  を  $1 \text{ pl}$  (ピコリットル)  $= 10^{-12} \text{ l}$  とする。したがって、1 個の噴出ノズル 24 から 1 つの駆動電圧パルスによって噴出される原料液体の噴出量をモル (mol) で表すと、

$$(\rho \times a) / M = (1.151 \times 10^3 \times 10^{-12}) / 114.83 \approx 1.00 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$$

となる。したがって、1 分間の間に 500 個の噴出ノズル 24 のすべてから噴出される原料液体の噴出量をモルで表すと、

$$1.00 \cdot 10^{-10} \times 500 \times 100 \times 60 = 300 \mu \text{ mol/min}$$

となる。このように、本発明においては、原料液体噴出部 20 の圧電素子 21 に印加される駆動電圧を制御することによってマイクロモルのオーダーの高い精度で原料液体の噴出量を制御することができる。

【0025】本発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能である。例えば、上述した実施例では、制御回路 30 に設けた電源回路 31 から一定の周波数の駆動電圧パルスを発生させるようにしたが、この周波数を可変とすることもできる。この場合には、駆動電圧パルスの周波数を上げることによって単位時間当たりの原料液体噴出量を多くすることができ、周波数を下げることによって原料液体噴出量を少なくすることができる。したがって、駆動電圧パルス

の周波数を変化させることによって原料液体の噴出量を制御することができるだけでなく、上述したオンオフ制御と組み合わせることによって噴出量調整の精度を変化させることができる。すなわち、より高い精度で原料液体の噴出量を制御する必要がある場合には、電源回路から発生される駆動電圧パルスの周波数をより高くすれば良い。

【0026】また、原料液体噴出部20の噴出ノズルの径を、供給すべき原料液体の粘度に応じて適切なものとすることができる。例えば、粘度の高い原料液体を供給する場合には、口径の大きな噴出ノズルを用いることができる。さらに、上述した実施例では、各種基板上にIIIV族半導体膜をエピタキシャル成膜させるMOCVD装置に適用したが、本発明による原料液体供給装置は他の用途に用いることもできる。

【0027】上述したように、本発明による原料液体供給装置によれば、原料液体を気相化して供給するに当たり、原料液体噴出部に設けた圧電素子に印可する駆動電圧を制御することによって、圧電素子の変位を調整して原料液体の噴出量を正確かつ高精度で制御することがで

きる。また、原料液体として混合液を用いる場合でも、噴出ノズルから噴出される原料液体の混合割合は変化しないので、気相化して供給される原料液体の組成が変動することもない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による原料液体供給装置を適用したMOCVD装置の全体の構成を示す線図的な断面図である。

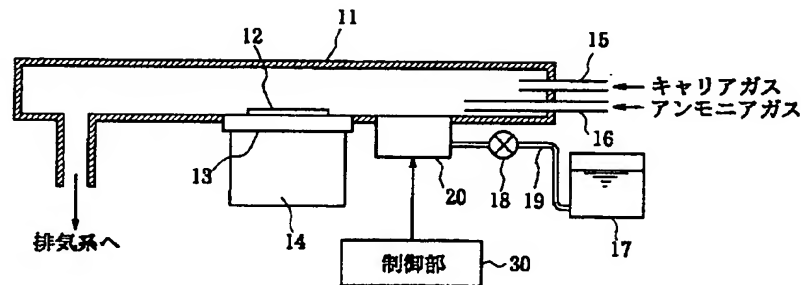
【図2】本発明による原料液体供給装置の原料液体噴出部の詳細な構造を示す断面図である。

【図3】本発明による原料液体供給装置の制御部の詳細な回路構成を示すブロック図である。

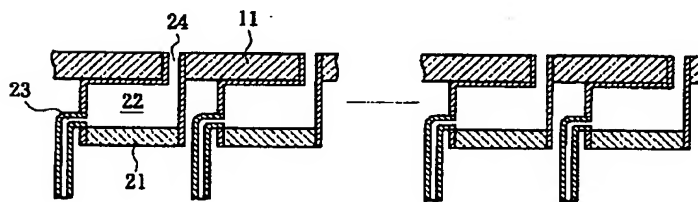
#### 【符号の説明】

11 反応管、12 基板、13 サセプタ、14 加熱装置  
15 キャリアガス導入管、16 アンモニアガス導入管、17 原料液体収容タンク、18 バルブ、19 パイプ、20 原料液体噴出部、21 圧電素子、22 圧力室、23 原料液体導入部、24 噴出ノズル、30 制御部、31 電源回路、32 スイッチ回路、33 中央処理ユニット

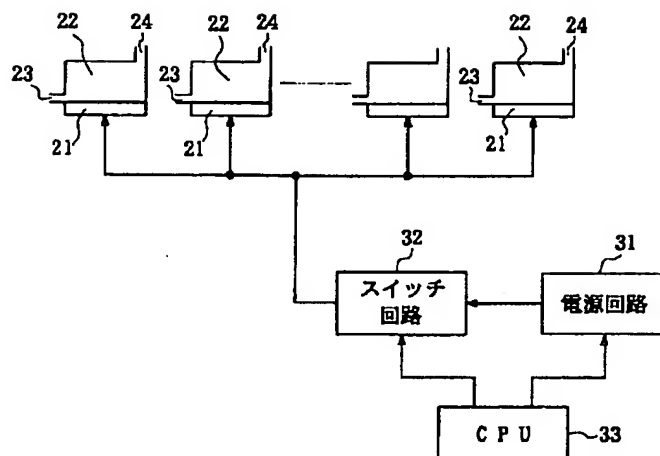
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 田中 光浩  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 白  
本碍子株式会社内

F ターム (参考) 4G068 AA02 AB15 AC01 AC05 AD16  
AD40 AE03 AF31  
4K030 AA11 AA13 AA17 AA18 BA02  
BA08 BA11 BA51 CA01 CA12  
EA01 FA10 KA45 LA14  
5F045 AA04 AB18 AC08 AC12 AF02  
AF04 AF09 BB04 CA13 DP04  
DQ06 EE02 GB15